

Caio Eduardo Aguiar de Araújo

**Modelos discretos para processos de sulfetação e redução de
nanopartículas metálicas**

Dissertação realizada sob a orientação do Prof. Dr. Lucas Nicolao, apresentada ao Departamento de Física da UFSC em preenchimento parcial dos requisitos para a obtenção do grau de Mestre em Física.

Florianópolis, SC
2017

Ficha de identificação da obra elaborada pelo autor,
através do Programa de Geração Automática da Biblioteca Universitária da UFSC.

Araújo, Caio Eduardo Aguiar de
Modelos discretos para processos de sulfetação e
redução de nanopartículas metálicas / Caio Eduardo
Aguiar de Araújo ; orientador, Lucas Nicolao, 2017.
55 p.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de
Santa Catarina, Centro de Ciências Físicas e
Matemáticas, Programa de Pós-Graduação em Física,
Florianópolis, 2017.


Inclui referências.

1. Física. 2. Física Estatística. 3. Simulações. 4.
Reações. 5. Processos termicamente ativados. I.
Nicolao, Lucas . II. Universidade Federal de Santa
Catarina. Programa de Pós-Graduação em Física. III.
Título.

Modelos discretos para processos de sulfetação e redução de nanopartículas metálicas

Caio Eduardo Aguiar de Araújo

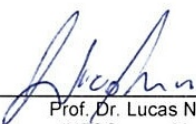
Esta Dissertação foi julgada adequada para a obtenção do título de **MESTRE EM FÍSICA**, na área de concentração de **Física da Matéria Condensada e Mecânica Estatística** e aprovada em sua forma final pelo Programa de Pós-Graduação em Física.



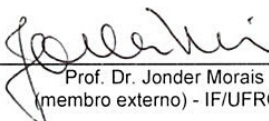
Prof. Dr. Lucas Nicolao
(UFSC - orientador)



Prof. Dr. Ivan Helmuth Bechtold
(UFSC/FSC - Coordenador do Programa)




Prof. Dr. Lucas Nicolao
(UFSC - presidente)



Prof. Dr. Jonder Morais
(membro externo) - IF/UFRGS



Prof. Dr. Lucio Sartori Farenzena
(membro titular) - UFSC/FSC



Prof. Dr. Wagner Figueiredo
(membro titular) - UFSC/FSC

Prof. Dr. Alejandro Mendoza Coto
(membro suplente) - UFSC/FSC

Agradecimentos

Agradeço primeiramente a Deus por me proporcionar motivos para não desistir, e insistir na minha capacidade.

Ao Prof. Dr. Lucas Nicolao que aceitou o desafio de me orientar.

À minha família pelo incentivo, em especial à minha mãe pelo zelo que tem por mim.

Aos meus amigos e irmãos que Deus colocou em minha vida.

Agradeço ao Laboratório de Espectroscopia de Elétrons (LEe-) da UFRGS por ceder os dados dos experimentos. Agradeço, também, à CAPES pelo apoio financeiro.

Resumo

Este trabalho apresenta um estudo sobre reações de contaminação e descontaminação em nanopartículas metálicas, em diferentes situações. Reações que envolvem enxofre têm sempre grande apelo das indústrias petroquímicas, principalmente na catalise metálica que envolve qualquer tipo de refinamento em misturas com hidrocarbonetos. A perda da eficiência catalítica devido a contaminação completa do catalisador (envenenamento) é inevitável, uma das finalidades desse trabalho é compreender como o envenenamento age sobre as nanopartículas, e poder aumentar a vida útil do catalisador ou reproduzir um processo de revitalização (descontaminação) do mesmo.

Simulamos computacionalmente reações de contaminação em nanopartículas metálicas por enxofre através do método de Monte Carlo, e de uma abordagem particular do modelo de gás de rede.

O primeiro modelo simulado foi o de Ising, grandemente usado em sistemas magnéticos, onde novos estudos associam esse tipo de modelo aplicado a contaminações químicas por gás hidrogênio. Obteve-se resultados que representam algum tipo de contaminação, porém não servindo para uma caracterização que represente uma reação de sulfetação. O segundo modelo simulado foi o de gás de rede, não mapeado por um modelo de Ising, para reações de sulfetação e redução termicamente ativadas. Os resultados obtidos foram satisfatórios, moldando-se bem aos experimentos.

A modelagem computacional conclusiva apresentada nesse trabalho torna possível combinar parâmetros para caracterizar diferentes tipos de processos em uma reação, sendo um modelo muito versátil para estudar reações termicamente ativadas.

Palavras-chave: Modelo de Ising, Modelo de gás de rede, sulfetação, transformação de fase.

Abstract

This work presents a study on contamination and decontamination reactions in metallic nanoparticles in different situations. Reactions involving sulfur always have great appeal to the petrochemical industries, mainly in the metal catalysis that involves any type of refining mixtures with hydrocarbons. The loss of catalytic efficiency due to complete contamination of the catalyst (chemical poisoning) is inevitable. One of the purposes of this work is to understand how the poisoning acts on the nanoparticles and how to increase the life of the catalyst or to reproduce a process of revitalization (decontamination) of it.

We have simulated computationally the contamination reactions in metallic nanoparticles by sulfur using the Monte Carlo method, and a particular approach of the lattice gas model.

The first simulated system was the Ising model, widely used in magnetic systems, where recent studies associate this type of model to chemical contaminations by hydrogen gas. Our results do represent some type of contamination, but not that of sulfidation. The second simulated model was the lattice gas, not derived from an Ising model, for thermally activated sulfidation and reduction reactions. The results obtained were satisfactory, presenting good accordance with the experiments.

The final computational model presented in this work makes it possible to combine parameters to characterize different types of processes in a reaction, being a very versatile model to study thermally activated reactions.

Keywords: Ising model, lattice gas model, sulfidation, contamination, phase transformation.

Lista de Tabelas

1.1	Definição de J_{ij}	26
2.1	Sulfetação simples	41
2.2	Redução simples	43
2.3	Parâmetros para reações de sulfetação - diferença apenas em E_{dl}	44
2.4	Tabela dos tempos característicos para ajustes nos gráficos da Figura 2.4.	47
2.5	Tabela dos tempos característicos para ajustes nos gráficos da Figura 2.5.	47

Lista de Figuras

- 1 Comparação dos espectros XANES entre o início e o final do processo de sulfetação para NPs de Pt - o tempo 0 min significa o momento da inserção de H_2S . Os espectros são medidos a intervalos regulares de 9 segundos. Figura gentilmente cedida por Jocenir Boita e colaboradores [1]. 19
- 2 Gráfico Log-linear para a evolução temporal da sulfetação de Pt. O eixo vertical representa a porcentagem de Pt metálica presentes nas NPs e o eixo horizontal representa o tempo em segundos. A reta verde é a função ajuste descrita pela Equação 1. Figura gentilmente cedida por Jocenir Boita e colaboradores [1]. 20
- 3 Gráfico Log-linear para a evolução temporal da redução. O eixo verticais representam a porcentagem de Pt sulfetada presentes nas NPs e o eixo horizontal representa o tempo em segundos. A reta vermelha é a função ajuste descrita pela Equação 1. Figura gentilmente cedida por Jocenir Boita e colaboradores [1]. 21
- 1.1 Esquema das diferentes regiões da simulação usando o modelo de Ising 2D. A borda corresponde à camada externa da rede, e seus *spins* são fixados em -1, representando presença de S. Os *spins* da superfície, correspondentes à camada em contato com a borda, podem assumir valores +1 (M) ou -1 (MS_x), tendo preferência energética para esse último valor, medido pela interação J_{+wall} . Os *spins* do *bulk* correspondem a parte interna do sistema, e interagem normalmente entre si e com os *spins* da superfície. 27
- 1.2 Fluxograma para o algoritmo de Metropolis 28
- 1.3 Evolução temporal da densidade de contaminação para uma rede de tamanho $L=150$ e temperatura $T = 1.0$ com variação da influência das bordas ΔJ 29

1.4	Evolução temporal da densidade de contaminação em uma rede de tamanho $L=150$ sem influência da borda $\Delta J = 0$ para várias temperaturas.	30
1.5	Evolução temporal da densidade de contaminação em uma rede de $L=150$ com influência da borda $\Delta J = 1.0$ para várias temperaturas.	31
1.6	Evolução de ρ em função do tempo de sulfetação para $L= 20, 40, 80, 100, 150$ com $\Delta J = 0.0$	32
1.7	Evolução de ρ em função do tempo de sulfetação para $L= 20, 40, 80, 100, 150$ com $\Delta J = 1.0$	32
1.8	Gráfico log-log da taxa b , que define a velocidade da contaminação, em função de L para $T=1.0$	33
1.9	Gráfico log-log da taxa b , que define a velocidade da contaminação, em função de L para $T=2.0$	34
2.1	Difusão como um processo termicamente ativado, onde a altura da barreira de energia ΔE precisa ser superada para mover um átomo para um sítio vizinho.	38
2.2	Gráfico log-linear da média da evolução temporal térmica da densidade de estados livres $\rho(s)$	42
2.3	Gráfico log-linear das médias térmicas da evolução temporal da densidade de estados livres em função das temperaturas $T = 1.0, 1.5, 2.0, 2.5$ e 3.0	43
2.4	Evolução temporal em escala logarítmica da densidade de estados ligados $\rho(r)$ para temperaturas $T= 0.5, 0.6, 0.7, 0.8, 0.9, 1.0$	45
2.5	Evolução temporal em escala logarítmica da densidade de estados ligados $\rho(r)$ para temperaturas $T= 0.5, 0.6, 0.7, 0.8, 0.9, 1.0$	46
2.6	Dinâmica da evolução temporal de contaminação para $T = 0.7$ e $E_{dl} = 1.25$ dividida em três etapas, onde cada ponto representa: \bullet (rosa) sítio com S livre e S ligado. \bullet (cinza) sítio com S ligado. \circ (branco) sítio com metal puro. \bullet (preto) sítio com S livre.	46
2.7	Gráfico $\log(\tau)$ em função do inverso da temperatura $1/T$, para $E_{dl} = 1.25$	48
2.8	Gráfico $\log(\tau)$ em função do inverso da temperatura $1/T$, para $E_{dl} = 0.75$	49

Sumário

Introdução	17
1 Modelo de Ising	23
1.1 Experimento	23
1.1.1 Modelagem do experimento	24
1.2 Apresentação do modelo	25
1.2.1 Resultados	28
1.2.2 Conclusão	35
2 Modelo de gás de rede	37
2.1 Caracterização do Modelo simulado	37
2.1.1 Procedimento da simulação	40
2.2 Análise de resultados preliminares	40
2.2.1 Resultados para reações de sulfetação simples . .	41
2.2.2 Resultados para reações de redução simples . . .	42
2.3 Análise de resultados para sulfetação	44
Conclusão	51
Referências	53

Introdução

Manipular instrumentos e procedimentos em nanoescala (10^{-9}m) é um desafio mesmo com a grande evolução das técnicas teóricas e experimentais, haja visto que as ideias visionárias de Feynman [2] no último século ainda servem como base para novas tecnologias e evolução da nanociência. Estes estudos são relevantes pois lidam com propriedades físicas e químicas diferentes das conhecidas em escala macroscópica [3].

Na última década tem se intensificado o estudo de nanotecnologias [4], que são instrumentos com o tamanho nanoscópico, abrangendo desde armazenamento e processamento de dados [2] até tratamento de doenças a nível molecular através de nanorobôs [5]. Um dos segmentos alvo de investimentos e pesquisas pela sua gama de aplicabilidade, é o das nanopartículas (NPs), que são extremamente importantes para a evolução industrial em diversos ramos [3].

Uma das suas aplicabilidades está em reações catalíticas, que utilizam catalisadores para aumentar a velocidade do processo ao diminuir a energia de ativação da reação. Nanopartículas são mais eficientes nesses processos, pois possuem propriedades químicas realçadas [6] na sua área superficial, onde ocorrem mais reações desse tipo. Isso porque nanocatalisadores são formados por uma distribuição de superfície mais efetiva advindo da razão superfície/*bulk* que cresce com a diminuição do sistema. Sendo assim, as nanopartículas NPs se tornam ótimas escolhas para esse tipo de reação [7].

Catalisadores a base de metais, por exemplo, são utilizados na síntese industrial de acetato de vinila, um composto fundamental para colas, argamassas e tintas. Somente nos Estados Unidos 4.8 milhões de toneladas desse material são produzidas anualmente através da catálise [8]. Outro exemplo industrial de grande dependência catalítica, é o refinamento de combustíveis fósseis [9]. Em todo mundo a produção diária prevista de petróleo bruto subirá de 8.1 para 17.5 milhões de barris até 2025, enquanto a capacidade atual de processamento é de apenas 8.6 milhões de barris [10], demonstrando uma grande necessidade dos processos catalíticos.

A eficiência e escolha do catalisador para realizar uma reação, está ligada a sua estabilidade, custo, facilidade de recuperação, promiscuidade e seletividade. Nos sistemas que utilizam catalisadores metálicos, estas propriedades mudam de acordo com o arranjo nanoestrut-

tural [6, 11]. Estes arranjos estão relacionados com a constituição das NPs, que podem ser formadas por apenas um metal (monometálicas), dois metais (bimetálicas) ou mais elementos. Os arranjos também estão relacionados com a estrutura de diferentes elementos, podendo ter a forma de *clusters*, casca-núcleo, multicamadas, entre outras [6, 11, 12].

Importante salientar que é inerente a qualquer catalisador, seja ele metálico ou não, sua perda de eficiência devido a mecanismos químicos, térmicos, mecânicos, geométricos e estruturais [13]. Um processo químico desse tipo de grande apelo econômico para as indústrias é o envenenamento químico, que consiste na saturação ou cobrimento da superfície do catalisador por um subproduto ou elemento antagonista da reação química principal, deixando-o inacessível. Como, por exemplo, na saturação por enxofre (H_2S , SO_2 e SO_4^{2-}) em processos catalíticos de hidrogenação, metanação, catalisação automotiva e produção de células solares.

Novos estudos em busca de materiais que possuam uma alta atividade catalítica, que sejam de baixo custo e possuam resistência maior ao enxofre [7, 14], tem sua importância na cadeia científica, pois o enxofre consegue reduzir drasticamente a eficiência de diversos processos catalíticos importantes [14–17].

Uma solução possível pra aumentar a efetividade e durabilidade dos catalisadores seria formar um sistema com dois metais em uma distribuição de casca-núcleo (*bulk*) feitas com catalisadores bimetálicos, pois alguns metais, com arranjos específicos, em determinadas reações são mais resistentes ao envenenamento [9, 11, 18]. Outra solução, observada por Boita e colaboradores [1, 19], é reverter o quadro de envenenamento químico através de tratamentos térmicos e químicos, com possível recuperação e reciclagem dos catalisadores envenenados por enxofre. Os detalhes desse experimento são apresentados na próxima seção.

Experimento

A motivação principal desse trabalho é baseada nos resultados obtidos pela caracterização da geometria local e estrutura eletrônica dos átomos em um material, feitas através de diferentes técnicas¹ de

¹XANES (*X-ray Absorption Near-Edge Structure*) e EXAFS (*Extended X-ray*

espectroscopia de absorção de raios X.

Essa caracterização foi realizada *in situ* para NPs monometálicas de platina (*Pt*) com aproximadamente 3nm de diâmetro [1] e NPs bimetalicas de platina com paládio ($Pt_{0.3}Pd_{0.7}$) com diâmetro aproximado de 4nm [19], sobre atmosferas contendo H_2 ou H_2S , em três estágios diferentes: ativação, sulfetação e redução.

As NPs são submetidas ao primeiro estágio de ativação, onde a temperatura é aumentada até 300 °C para as bimetalico e até 500 °C no caso monometálicas sob uma atmosfera de ativação composta por gás hidrogênio (H_2). Esse processo é importante para tornar as NPs suscetíveis à sulfetação, que representa o segundo estágio, ocorrendo a 300°C para as NPs bimetalicas e a 350°C para as monometálicas, sob uma atmosfera de gás sulfídrico (H_2S). O terceiro estágio é o da redução, ocorrendo a 400°C para NPs bimetalicas e 450 °C para as monometálicas sob uma atmosfera redutora de H_2 . Um exemplo de espectros de XAS no início e final do processo de sulfetação é mostrado na Figura 1 .

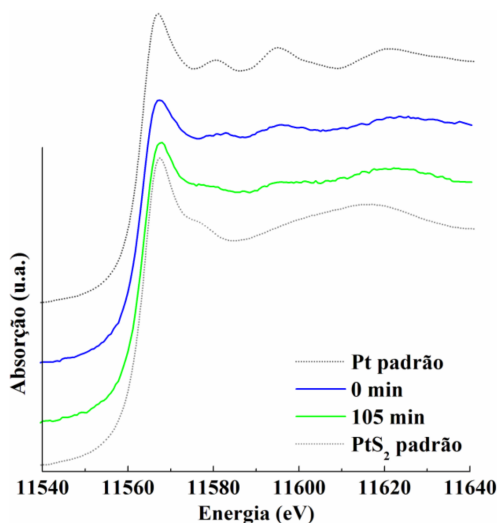


Figura 1 – Comparação dos espectros XANES entre o início e o final do processo de sulfetação para NPs de Pt - o tempo 0 min significa o momento da inserção de H_2S . Os espectros são medidos a intervalos regulares de 9 segundos. Figura gentilmente cedida por Jocenir Boita e colaboradores [1].

A evolução temporal da fração de átomos de platina em estágio metálico é obtida através da reconstrução dos espectros XANES, medidos a intervalos regulares, através da combinação linear dos espectros inicial e final de cada processo. Um exemplo dessa evolução ($\%Pt^0(t)$) para o caso da platina nos processos de sulfetação e redução é mostrado nas Figuras 2 e 3. A função que melhor se ajusta aos resultados obtidos sobre as evoluções temporais $\%Pt^0(t)$, é dada por:

$$f(t) = a e^{-t/\tau} \quad (1)$$

onde a é uma constante e τ é o tempo característico que mede o tempo de duração das reações de sulfetação e redução.

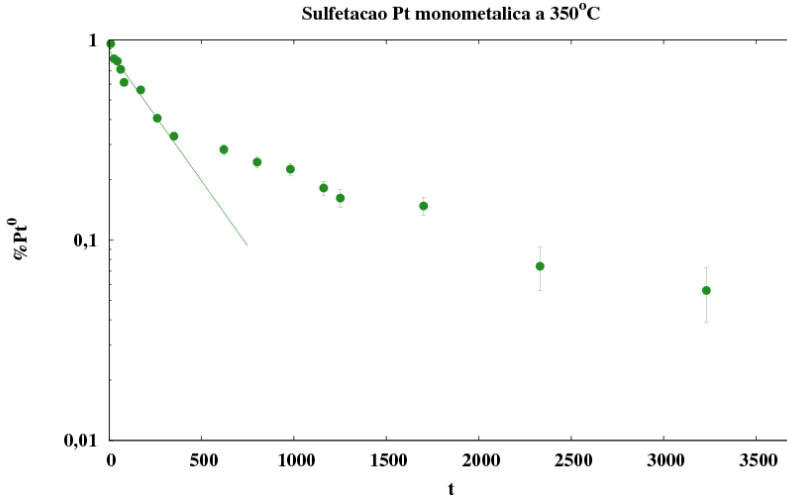


Figura 2 – Gráfico Log-linear para a evolução temporal da sulfetação de *Pt*. O eixo vertical representa a porcentagem de *Pt* metálica presentes nas NPs e o eixo horizontal representa o tempo em segundos. A reta verde é a função ajuste descrita pela Equação 1. Figura gentilmente cedida por Jocenir Boita e colaboradores [1].

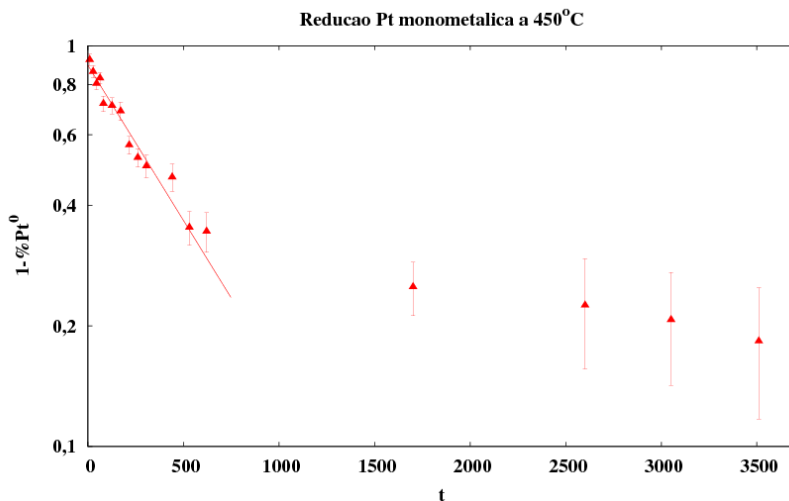


Figura 3 – Gráfico Log-linear para a evolução temporal da redução. O eixo vertical representam a porcentagem de Pt sulfetada presentes nas NPs e o eixo horizontal representa o tempo em segundos. A reta vermelha é a função ajuste descrita pela Equação 1. Figura gentilmente cedida por Jocenir Boita e colaboradores [1].

Os resultados obtidos em [1,19], que são relevantes para este trabalho confirmam que a evolução temporal das reações de contaminação e redução são descritos por duas funções exponenciais, com o tempo característico τ diminuindo com o aumento da temperatura. Isso sugere que são processos *termicamente ativados* - processos em que uma barreira de custo energético alto é vencida com ajuda de flutuações térmicas. Também é observado que a reação de redução é mais difícil de ser realizada, pois o sistema precisa alcançar temperaturas mais altas, comparada à sulfetação.

Este trabalho preocupa-se em modelar e entender o processo de envenenamento de NPs metálicas por enxofre, visando investigar as propriedades de difusão, tempo de envenenamento, energia de ligação, tamanho do sistema, contaminação e descontaminação em tratamentos térmicos. Isso será realizado através de uma análise das simulações de modelos estatísticos que melhor representam os experimentos sobre mudança de estados em processos termicamente ativados [1,19,20].

Como as evoluções temporais das reações desse tipo são des-

critas por duas etapas exponenciais, modela-se computacionalmente o experimento através das combinações de parâmetros que dependem das barreiras de energia dos possíveis processos que ocorrem com as NPs.

Nos capítulos I e II são apresentados os modelos bidimensionais:

- Modelo de Ising [21].
- Modelo de gás de rede [22] não usual.

No Cap. I descrevemos o experimento de contaminação em nanocubos de paládio por hidrogênio (H) e apresentamos o modelo de Ising que foi usado para explicar esses experimentos [20], este modelo é candidato a representar contaminações por enxofre. No Cap. II, apresentamos o segundo modelo do trabalho com um melhor detalhamento do experimento realizado com NPs metálicas sobre duas atmosferas diferentes (sulfetação e redução) [1, 19]. No capítulo final, resumimos nossos resultados e apresentamos nossas conclusões e perspectivas.

Capítulo 1

Modelo de Ising

Neste capítulo é apresentada uma sucinta revisão sobre o processo de hidrogenação do experimento realizado por Bardhan e colaboradores [20] em 2013, onde nanocubos de paládio (Pd) são expostos a uma atmosfera de gás hidrogênio (H_2), onde este age como agente contaminador do sistema. O experimento foi feito *in situ* com uma técnica óptica baseada em luminescência que permitiu direto monitoramento de nanocristais metálicos de Pd durante a contaminação.

Para explicar a dependência dos processos de hidrogenação e desidrogenação com o tamanho dos nanocubos, foram feitas simulações do modelo de Ising ferromagnético em três dimensões. E tentar generalizar a modelagem computacional de contaminação e descontaminação pra reações de sulfetação e dessulfetação em NP metálicas.

1.1 Experimento

As reações dependem da temperatura, pressão e tamanho de rede. Alguns resultados do experimento mostram que o aumento da temperatura gera mais mudanças de estados, assim o sistema contamina e descontamina mais rapidamente - por exemplo, nanocubos de 14 nm absorvem H_2 (hidrogenação) em 40 segundos e 300 segundos para 110 °C e 22 °C respectivamente. Para essas mesmas temperaturas os nanocubos dessorvem H_2 em 200 segundos e 500 segundos.

Foi observado que ao diminuir o tamanho do nanocubo as mudanças de estado tornam-se mais rápidas, e o estado de hidreto é favorecida (razão superfície/ *bulk* é inversamente proporcional ao tamanho do nanocubo). Isso revela que é necessário uma menor energia de ativação para adsorção do que pra difusão no *bulk*. O aumento da pressão age favorecendo o estado hidreto metálico e ao diminuir a pressão o processo logo é revertido.

Na próxima seção apresenta-se o a modelagem do experimento usado para explicar os dados observados para nanocubos de Pd embebidos em uma atmosfera de H_2 com diversos tamanhos e temperaturas.

1.1.1 Modelagem do experimento

As simulações do modelo de Ising foram feitas usando o algoritmo de Metropolis, com uma adaptação do modelo original, onde as interações ferromagnéticas são modificadas na superfície para representar as reações de hidrogenação e desidrogenação.

Nessa modelagem um nanocubo de Pd é definido por seis faces de área L^2 . Os sítios, referentes ao modelo de Ising, indicam átomos livres (Pd) ou ligados (PdH_x). O sistema é dividido em três regiões: borda (sítios mais externos), superfície (sítios em contato com a borda) e *bulk* (restante, sítios internos).

Os sítios mais externos (*borda*) são fixados no estado ligado, referindo-se a presença de H_2 em contato direto com a superfície do nanocubo. A simulação é iniciada sempre com a mesma condição inicial: cubos estão puramente metálicos (Pd), como as bordas ligadas (PdH_x).

Iniciada a dinâmica de Monte Carlo, a tendência de hidrogenação segue das áreas externas para o centro. A escolha para modelar a facilidade de átomos em contato direto com a superfície do nanocubo em hidrogenar, foi atribuir uma preferência energética para hidrogenação de sítios da superfície. Na simulação com modelo de Ising, isso implica em variar a intensidade da interação entre os sítios da superfície e da borda.

Dessa forma no presente trabalho apropriamos das ideias computacionais do modelo de Ising para hidrogenação como tentativa de modelar uma sulfetação, na qual o enxofre (S) tomará o papel do H_2 e as nanopartículas metálicas tomarão o papel dos nanocubos de Pd . Na próxima seção é apresentada uma explanação do experimento teórico (computacional) da [20] com o intuito de entender o processo de contaminação, já adaptando-o para a realidade deste trabalho.

1.2 Apresentação do modelo

O procedimento computacional é feito com o algoritmo de Metropolis no modelo de Ising em duas dimensões (2D). O sistema é formado por N sítios de *spins* contidos na área de tamanho L^2 , onde L é o tamanho linear da rede de sítios. Toda rede está em contato com um banho térmico a temperatura T . O Hamiltoniano de interação tem a forma:

$$H(s) = - \sum_{\langle i,j \rangle} J_{ij} s_i s_j + h \sum_i s_i \quad (1.1)$$

O índice i representa o sítio escolhido e j seus vizinhos mais próximos. Os *spins* s_i possuem duas configurações possíveis: ± 1 . Os sítios com valor $+1$ são interpretados como estado de metal puro (M). Os sítios com valor -1 estado com enxofre (S na borda, ou MS_x na superfície).

A condição inicial para simulação impõe que os *spins* do *bulk* e da superfície terão o valor $+1$ e os *spins* da borda, perímetro $4L$, terão o valor -1 invariáveis. Essa condição inicial representa átomos de M livres no *bulk* e superfície, com borda contendo enxofre na iminência para contaminação.

O módulo com que cada vizinho s_j interage com s_i vale J_{ij} . Os somatórios no Hamiltoniano são feitos de 0 até $N - 1$ varrendo todos os pares de diferentes vizinhos mais próximos de cada sítio. O campo magnético h influencia todos os sítios da rede, mas aqui será sempre escolhido como zero.

Para entender dos detalhes internos do modelo e relacionar a simulação com uma reação de contaminação, é conveniente definir as interações J_{ij} :

- J é a interação referente aos sítios no *bulk* .
- $J_{\pm wall}$ é a interação referente aos sítios da superfície com a borda, modificada de acordo com o estado dos *spins* ,

$$J_{\pm wall} = J \pm \Delta J/2 , \quad (1.2)$$

e ΔJ será um parâmetro do modelo que corresponde a preferência energética da superfície com a borda. Se for nula significa que a

borda é inerte, tornando-se máxima para valor $2J$:

$$0 \leq \Delta J \equiv J_{+wall} - J_{-wall} \leq 2J. \quad (1.3)$$

Logo, existe uma imposição no modelo de Ising para que *spins* da superfície, interagindo com os *spins* da borda, tenham uma preferência energética para adotar o valor -1, ou seja MS_x . Então, quando *spins* da superfície possuem o estado +1, que sempre é o estado inicial, a força da interação com *spins* da borda é J_{+wall} , maior que as interações normais por um fator $\Delta J/2$. A Tabela 1.1 mostra mais detalhes sobre os valores possíveis de J_{ij} de acordo com os estados de spin vizinhos.

Tabela 1.1 – Definição de J_{ij} .

sítios vizinhos i e j	valores de s_i e s_j	valor de J_{ij}
i e $j \in bulk$ /superfície	qualquer valor	$J = 1$
$i \in superfície$ e $j \in borda$	$s_i = +1$ $s_j = -1$	$J_{+wall} = 1 + \Delta J/2$
$i \in superfície$ e $j \in borda$	$s_i = -1$ $s_j = -1$	$J_{-wall} = 1 - \Delta J/2$

Para cada s_i escolhido, haverá quatro $J_{ij}s_j$ de influência, induzindo o sítio i a uma possível mudança de estado. Os *spins* dos cantos possuem uma influência maior da borda.

A Figura 1.1 ilustra as diferentes regiões e suas interações.

A simulação inicia impondo a condição inicial para sulfetação com borda (-1), e superfície e *bulk* (+1). Depois esses *spins* são sorteados aleatoriamente varrendo toda gama de sítios. Cada s_i escolhido terá duas configurações acessíveis, que se diferem por apenas um sinal de *spin* (*single spin flip dynamics*).

A dinâmica do sistema é dada pelo algoritmo de Metropolis de acordo com o fluxograma da Figura 1.2.

Feita a varredura, um sítio s_i é escolhido aleatoriamente, se a energia da configuração proposta for menor do que da configuração atual o sistema aceita, obrigatoriamente, a nova configuração, caso contrário, s_i é "convidado" a mudar de fase de maneira aleatória em comparação com exponencial de menos a variação de energia entre as configurações ($\Delta E = 2s_i \sum_j J_{ij}s_j$) e do inverso da temperatura T do sistema. Esta última parte o modelo entende como flutuação térmica.

Cada ciclo completo de varredura aleatória e configuração aceita realizados N vezes equivale a um Monte Carlo *Steps* (MCS), onde este é a escala de tempo do modelo. Em média, a proposição de mudança

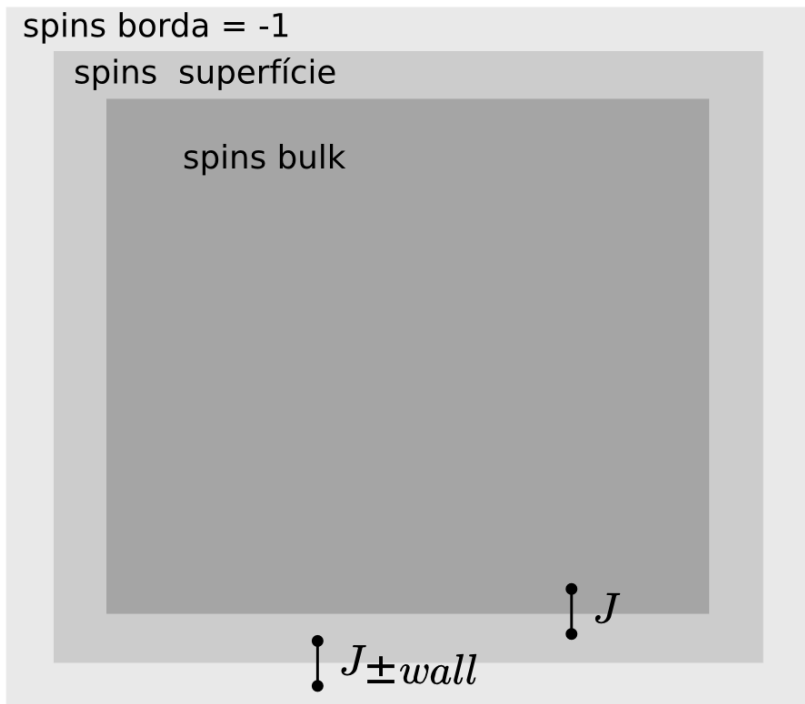


Figura 1.1 – Esquema das diferentes regiões da simulação usando o modelo de Ising 2D. A borda corresponde à camada externa da rede, e seus *spins* são fixados em -1, representando presença de *S*. Os *spins* da superfície, correspondentes à camada em contato com a borda, podem assumir valores +1 (*M*) ou -1 (*MS_x*), tendo preferência energética para esse último valor, medido pela interação J_{+wall} . Os *spins* do *bulk* correspondem a parte interna do sistema, e interagem normalmente entre si e com os *spins* da superfície.

de estado é feita para todos *spins* da rede.

Para caracterizar a reação de sulfetação é conveniente medir quantos *spins* deixaram de ser +1 (metal puro) para serem -1 (sulfeto metálico), normalizado pelo número total de sítios do sistema. Essa quantidade é a densidade de contaminação e é definida como:

$$\rho \equiv \frac{1}{2} \left(1 - \frac{1}{N} M(s) \right), \quad (1.4)$$

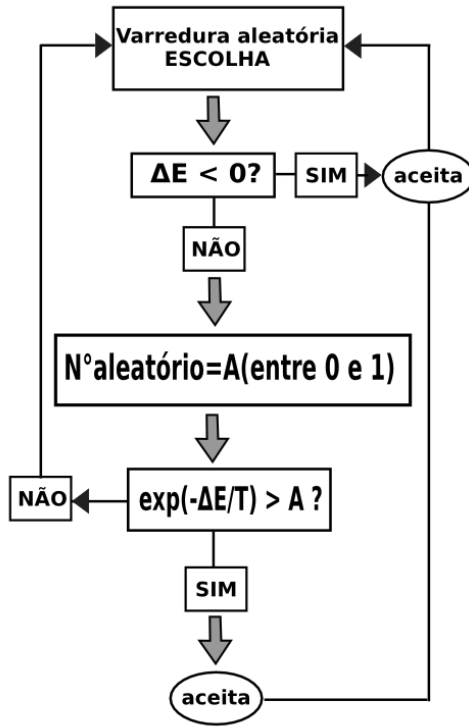


Figura 1.2 – Fluxograma para o algoritmo de Metropolis

onde $M(s) = \sum_{i=1}^N s_i$ é a magnetização do modelo de Ising. Agora, ρ vale no mínimo 0 para fase de metal puro e no máximo 1 para fase contaminada.

1.2.1 Resultados

Nessa seção são apresentados os resultados das simulações computacionais do modelo de Ising 2D, referente a evolução temporal da

densidade de contaminação.

O tamanho da rede de Ising é definida pelo lado linear L da rede quadrada e a quantidade de sítios do sistema é definido por N . As simulações são feitas pra temperaturas 1.0, 1.5 e 2.0 (onde a temperatura crítica de Ising no caso 2D é $T_{crítica} = 2,27$), tamanhos $L = 20, 40, 80, 100$ e 150 e intensidade da interação da borda com a superfície $\Delta J = 0.0, 0.5, 1.0, 1.5$ e 2.0 com campo magnético h nulo.

Foram feitas dez estatísticas (histórias térmicas) em cada simulação. A cada dez MCS são armazenados os valores dinâmicos de ρ e seus erros relativos das medidas do modelo. Esses dados são dispostos nos gráficos a seguir:

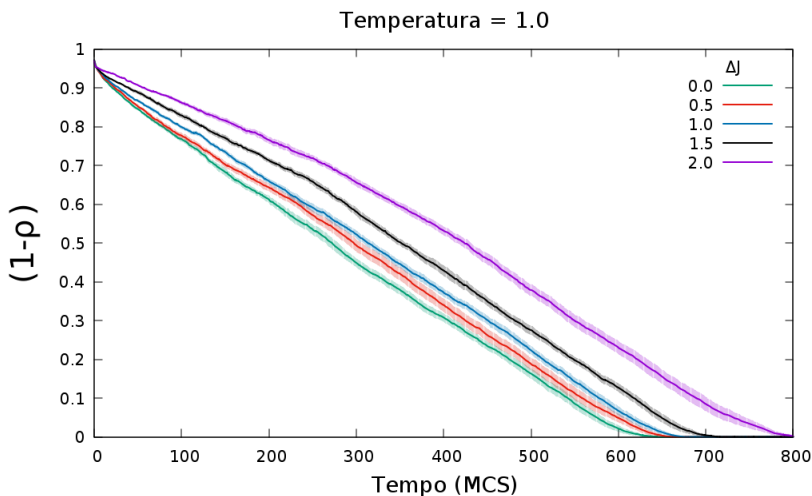


Figura 1.3 – Evolução temporal da densidade de contaminação para uma rede de tamanho $L=150$ e temperatura $T = 1.0$ com variação da influência das bordas ΔJ .

Observa-se que existem dois tipos de regimes dinâmicos no sistema:

- Regime de borda: onde a taxa de contaminação é variável.
- Regime de *bulk* : onde a taxa de contaminação é constante.

Quanto maior o ΔJ mais tempo o sistema leva pra sair do regime de borda e chegar no regime de *bulk* . A linearidade é mais evidente no

regime de *bulk* . Logo, a reação de contaminação descreve, claramente, nenhuma dependência exponencial com o tempo.

As medidas expostas na Figura 1.3 quando $\Delta J \neq 0$ indicam um favorecimento energético para sulfetação e entrópico para dessulfetação, isso advém das flutuações térmicas que ocorrem com mais frequência nos cantos da superfície, tornando mais prováveis as reversões de estados nessa região devido da caracterização intrínseca do modelo simulado.

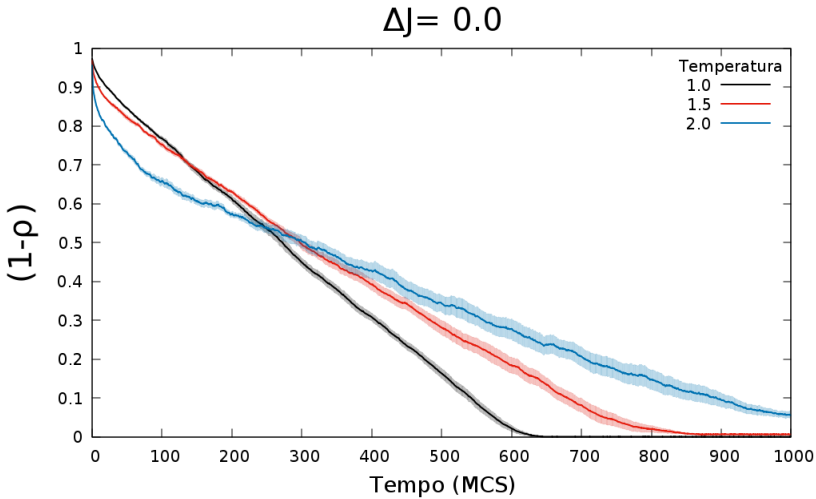


Figura 1.4 – Evolução temporal da densidade de contaminação em uma rede de tamanho $L=150$ sem influência da borda $\Delta J = 0$ para várias temperaturas.

Nas Figuras 1.4 e 1.5 mostram a evolução temporal da reação de contaminação, nelas o regime de borda é mais evidente para temperaturas maiores e o tempo de equilíbrio aumenta com a temperatura. Logo, a temperatura atrapalha a minimização da energia do sistema.

A velocidade de contaminação é maior pra temperaturas menores, isso é contrário ao esperado em processos termicamente ativados, porém é um comportamento previsto do modelo de Ising. Pois, quanto menor a temperatura, mais facilmente o sistema alcança o estado de mínima energia (abaixo da temperatura crítica).

Temos que, essa velocidade não muda com a variação de ΔJ ,

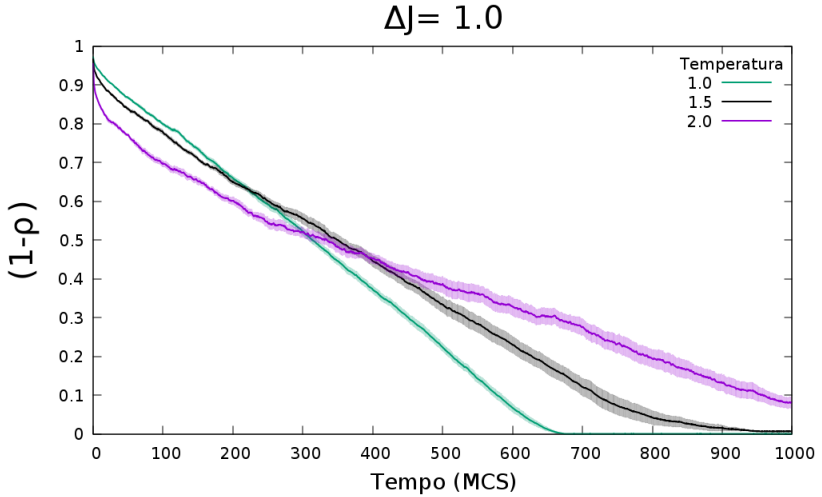


Figura 1.5 – Evolução temporal da densidade de contaminação em uma rede de $L=150$ com influência da borda $\Delta J = 1.0$ para várias temperaturas.

porém a influência do regime de borda é maior, aumentando assim, o tempo de equilíbrio.

As flutuações térmicas fazem mais prováveis as transições para o estado de metal puro na zona dos cantos da rede, como consequência disso o tempo para contaminação completa do sistema também é prolongado.

A evolução temporal de ρ descritas nas Figuras 1.6 e 1.7 demonstram que a velocidade de contaminação diminui com o aumento do tamanho da rede, pois o tempo de equilíbrio aumenta com o número de sítios do sistema.

Comparando-se as Figuras 1.6 e 1.7 é observado que o regime dinâmico de borda é mais duradouro para $\Delta J \neq 0.0$ por esse motivo o tempo de equilíbrio é levemente aumentado.

Utilizando as curvas da evolução temporal de ρ para vários tamanhos de L infere-se a velocidade de contaminação em função do tamanho da rede, visto que a evolução temporal de ρ tem o comportamento linear com o tempo, através da equação:

$$\rho(t) \approx -bt + a. \quad (1.5)$$

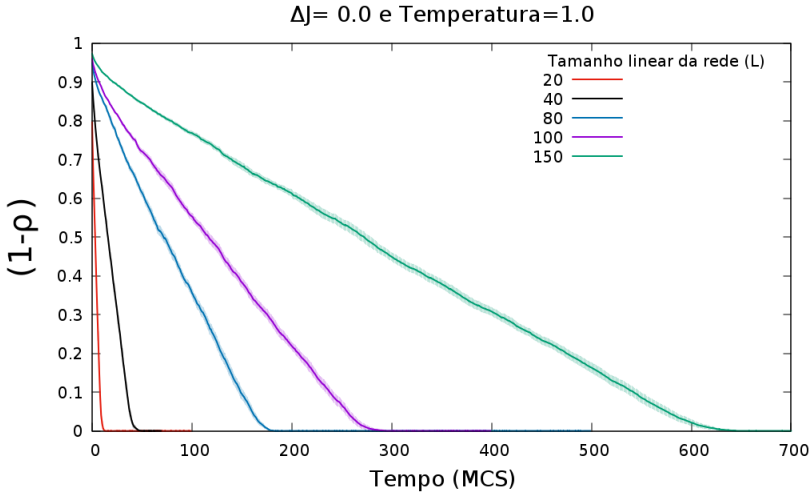


Figura 1.6 – Evolução de ρ em função do tempo de sulfetação para $L = 20, 40, 80, 100, 150$ com $\Delta J = 0.0$.

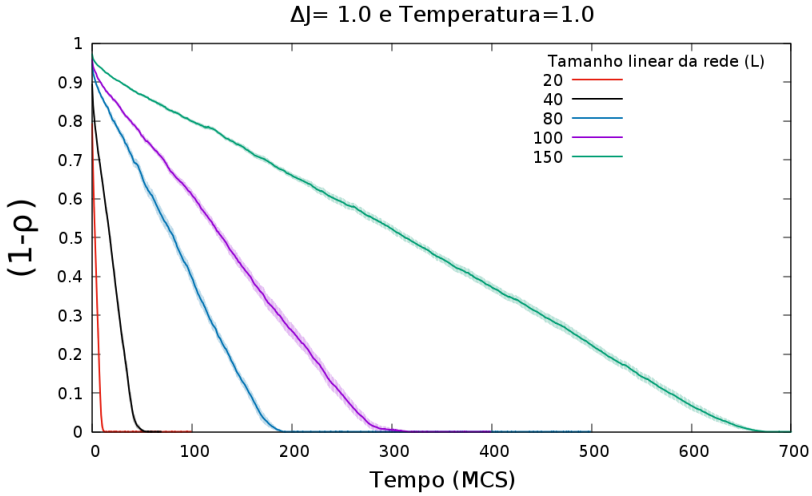


Figura 1.7 – Evolução de ρ em função do tempo de sulfetação para $L = 20, 40, 80, 100, 150$ com $\Delta J = 1.0$.

Esta é a equação que melhor se ajusta aos gráficos das Figura 1.6 e 1.7. Aqui b descreve a velocidade de contaminação e a é uma constante.

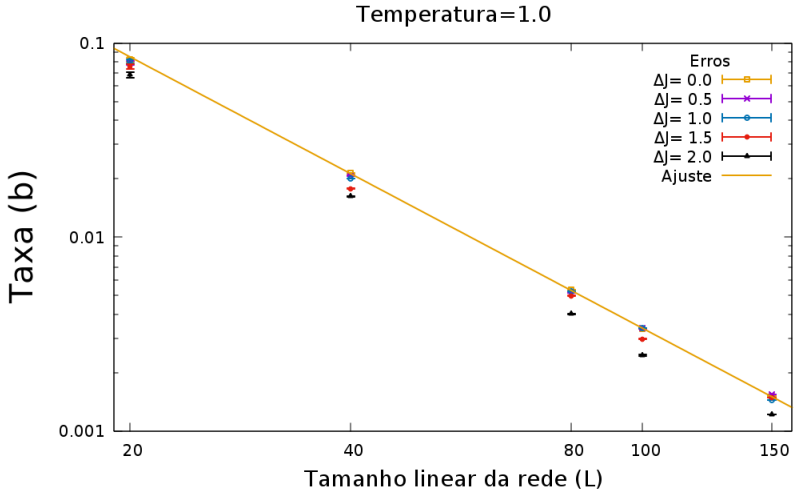


Figura 1.8 – Gráfico log-log da taxa b , que define a velocidade da contaminação, em função de L para $T=1.0$.

As barras verticais escritos nas Figuras 1.8 e 1.9 são os erros obtidos das medidas de dez histórias térmicas da evolução temporal de ρ para cada tamanho de rede, temperatura (1.0 e 2.0) e variados ΔJ .

Onde as curvas *Ajuste* são descritas pela funções que melhor se ajustam sobre as barras de erro das medidas. Analisa-se teoricamente como a velocidade de contaminação deve se comportar em função do tamanho da rede. Logo, no equilíbrio do sistema, tem-se:

$$\rho(t_{eq}) \approx 0, \quad (1.6)$$

onde t_{eq} é o tempo pro sistema alcançar o equilíbrio. Assumindo também que $a \approx +1$, reescrevemos a Equação 1.5 como:

$$0 \approx -bt_{eq} + 1 \quad (1.7)$$

$$t_{eq} \approx \frac{1}{b} \quad (1.8)$$

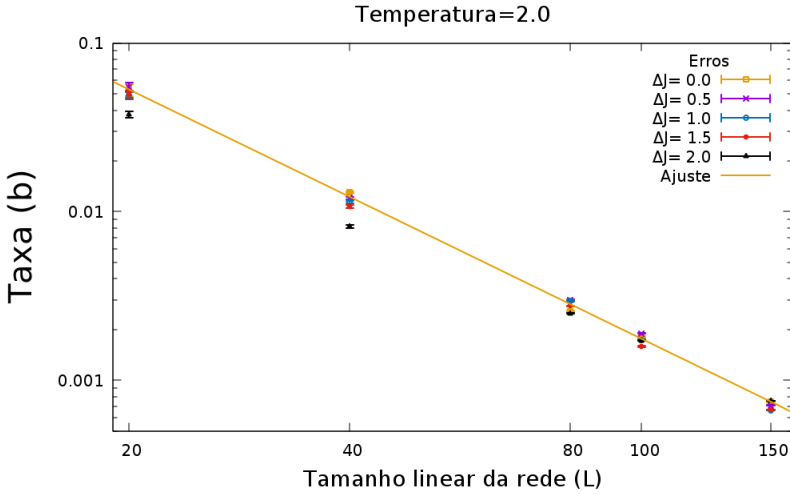


Figura 1.9 – Gráfico log-log da taxa b , que define a velocidade da contaminação, em função de L para $T=2.0$.

Daqui, se conclui que quanto maior a velocidade de contaminação menor é o tempo de equilíbrio.

Em sistemas ferromagnéticos observa-se que o tamanho característicos dos domínios de magnetização $\xi(t)$ [23], aumenta com o tempo da seguinte forma:

$$\xi(t) \propto t^{\frac{1}{2}}. \quad (1.9)$$

Essa é uma lei de crescimento para parâmetro de ordem não-conservado na dinâmica do modelo de Ising. Então,

$$\xi(t_{eq}) \approx L, \quad (1.10)$$

o domínio magnético será da ordem do tamanho do sistema no equilíbrio. Relacionando o b , $\xi(t_{eq})$ e o L tem-se:

$$\xi(t_{eq}) \approx L \propto t_{eq}^{1/2} \propto (1/b)^{1/2}. \quad (1.11)$$

Da Equação (1.11) infere-se que:

$$\frac{1}{b} = (1/k)L^2 \quad (1.12)$$

$$b = kL^{-2}, \quad (1.13)$$

onde k é a constante de proporcionalidade. Logo, a velocidade de contaminação obedece teoricamente a lei de potência descrita pela Equação 1.13.

Os ajustes dos gráficos contidos nas Figuras 1.8 e 1.9 para $\Delta J = 0.0$ são feitos por essa lei de potência. Devido a isto estima-se o valor da constante k , e consequentemente o valor da velocidade de contaminação em função do tamanho linear da rede para:

- $T = 1.0$

$$b(L) = 34(2)L^{-2.0(1)} \quad (1.14)$$

- $T = 2.0$

$$b(L) = 29(8)L^{-2.1(5)} \quad (1.15)$$

Os "()" indicam a ordem de incerteza da medida. Dessa forma o $b(L)$ é menor para L maiores, reafirmando que a velocidade de contaminação diminui com o aumento linear da rede.

1.2.2 Conclusão

Foram realizados testes para tamanhos de $L = 20, 40, 80, 100$ e 150 junto com influência de bordas $\Delta J = 0.0, 0.5, 1.0, 1.5, 2.0$ e temperaturas $T = 1.0, 1.5, 2.0$ os resultados apresentados nas Figuras 1.3, 1.4, 1.5, 1.6, 1.7, 1.8 e 1.9 resumem todas as variações dos sistemas.

As variações das taxas de contaminação são mais vistas no início das simulações, evidenciando um regime de borda, outro de *bulk* competindo entre si.

Conclui-se que a dependência da densidade de contaminação ρ com tempo (MCS) é polinomial. E que a velocidade de contaminação se mantém constante para mesmos L , mesmas temperaturas e diferentes ΔJ , porém o tempo de equilíbrio aumenta devido ao regime de borda ser mais prolongado para maiores ΔJ .

Existem mais flutuações térmicas ocorrendo nos cantos da superfície pelas influências entrópicas diretamente ligadas a ΔJ . Logo, mesmo que o estado -1 seja favorecido energeticamente, o estado $+1$ é acessado pelos sítios nessa região, pois as interações entre os vizinhos é menor (*spins* iguais) e o estado $+1$ aparece na superfície devido as flutuações térmicas (estocasticamente). Isso significa que: $\exp(-\Delta E_+/T) < \exp(-\Delta E_-/T)$ - onde ΔE_{\pm} é a variação da energia nos *spins* da superfície usada para a dinâmica de Metropolis. Essa diferença é acentuada nos cantos da rede. No regime de *bulk* essas flutuações térmicas são menos visíveis, havendo uma variação menor na velocidade de contaminação.

O aumento do tamanho de L diminui a velocidade de contaminação e consequentemente, aumenta o tempo de equilíbrio. Observa-se que a borda fixa em -1 , mesmo para tamanhos muito grandes de L , sempre terá influência o suficiente para iniciar a contaminação no sistema.

Esse modelo não satisfaz as expectativas, não descrevendo (mesmo com modificações) fenômenos termicamente ativados para reações de sulfetação, haja visto que, não conseguimos modificá-lo o suficiente para que a contaminação ocorra a uma taxa exponencial, que é uma das características das reações de sulfetação. Dessa forma o modelo até pode caracterizar reações de hidrogenação, porém não caracteriza uma reação de sulfetação.

Capítulo 2

Modelo de gás de rede

Neste capítulo estuda-se como as simulações computacionais do modelo estatístico não tradicional de gás de rede em duas dimensões (2D) se aproximam de comportamentos parecidos com os processos de sulfetação e dessulfetação (redução). Estes são termicamente ativados e ocorrem fora da teoria do equilíbrio termodinâmico dos ensembles estatísticos. Visto que o modelo tradicional de gás de rede pode ser mapeado por um modelo de Ising [24], porém o modelo de gás de rede deste trabalho não pode ser mapeado.

O modelo teórico usado é construído obedecendo processos estocásticos e taxas de probabilidade com o peso de Boltzmann, cumprindo o papel de regentes da dinâmica de simulação, servindo como uma ponte entre o modelo teórico e os dados experimentais.

2.1 Caracterização do Modelo simulado

Este modelo é desenvolvido para simular NPs monometálicas sofrendo contaminação e/ou descontaminação por enxofre (S). A maneira com que essas duas reações evoluem dependem, fortemente, das condições iniciais aplicadas no sistema.

As simulações foram feitas seguindo alguns protocolos do modelo de gás de rede. O sistema possui uma rede quadrada em duas dimensões (2D) com área de L^2 , onde L é comprimento dos lados. A rede é composta por N sítios acessíveis ($N = L^2$) onde a primeira condição considerada é que todo sítio possui um átomo metálico, isso indica que o sistema modelado é uma NP metálica.

No processo de contaminação, serão considerados duas possibilidades: um átomo de enxofre pode difundir pela rede cristalina sem estar ligado quimicamente ao metal e, uma vez ligado quimicamente ao metal, ele precisa quebrar a ligação antes de poder se mover pela

rede novamente. O átomo de enxofre que está se movendo na rede será designado por *enxofre livre*. O átomo de enxofre que está ligado quimicamente a um sítio metálico na rede será designado por *enxofre ligado*. Cada sítio carrega duas variáveis do sistema s_i e r_i , com valores 0 ou 1, designando o número de átomos de enxofre livres ou ligados, respectivamente. Assim, as possíveis configurações de cada sítio são:

- sítio com metal puro ($s_i=0$ e $r_i=0$)
- sítio com um enxofre livre e nenhum ligado ($s_i=1$ e $r_i=0$)
- sítio com nenhum enxofre livre e um ligado ($s_i=0$ e $r_i=1$)
- sítio com um enxofre livre e outro ligado ($s_i=1$ e $r_i=1$)

Então, não é possível ocupar um mesmo sítio com mais de um átomo de enxofre ligado. Mas ainda assim é possível ter dois átomos de enxofre no mesmo sítio, desde que um esteja em estado ligado e outro livre (apto para se mover na rede). Enxofres ligados não podem difundir na rede.

O processo de difusão será modelado por um processo termicamente ativado. Pois a cada sítio, o átomo de enxofre está em uma posição que minimiza a energia potencial devido a rede cristalina. Logo, para mover-se para um sítio vizinho, este precisa vencer uma barreira energética, como ilustra a Figura 2.1. Se a barreira energética vale ΔE ,

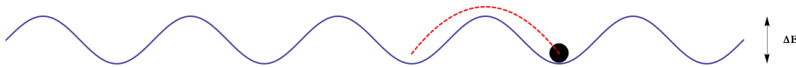


Figura 2.1 – Difusão como um processo termicamente ativado, onde a altura da barreira de energia ΔE precisa ser superada para mover um átomo para um sítio vizinho.

a dinâmica do processo é regida pela probabilidade relativa para esse movimento:

$$P = e^{-\Delta E/T}, \quad (2.1)$$

onde T é a temperatura do banho térmico, considerando unidades de energia adimensionais ($k_B = 1$). Na simulação os movimentos são aceitos quando um número aleatório gerado pelo programa (A) for menor que o valor da probabilidade desses movimentos ocorrerem, ou seja

quando $A < P$, onde A é um número aleatório de distribuição uniforme entre 0 e 1.

São considerados outros processos além da difusão, e pra cada processo é associado uma barreira de energia, modelando assim a dinâmica do sistema. Os outros processos são: a difusão de enxofres livres sobre sítios metálicos ou sobre sítios ligados, a ligação química e a quebra de ligação química. Além desses processos, sítios da superfície também podem receber novos átomos de enxofre, ou perder átomos, correspondendo a adsorção e dessorção, respectivamente. As energias de ativação são denominadas como:

- **No *bulk* :**

difusão sobre sítios metálicos E_d

difusão sobre sítios ligados E_{dl}

ligação E_l

quebra de ligação E_{ql}

- **Na superfície:**

adsorção E_{ad}

dessorção E_{de} .

Nesse trabalho, investiga-se apenas o caso em que $E_d \leq E_l \leq E_{dl} < E_{ql}$ e $E_a < E_{de}$. Esses valores podem ser ajustados livremente. Restrições aos movimentos são impostas pelo modelo aumentado a barreira de energia até um limite que seja impossível vencê-la.

Considera-se um passo de Monte Carlo (MCS) quando, para cada um dos movimentos possíveis, forem sorteados N sítios para proposição do movimento. Estes são aceitos ou não, de acordo com a probabilidade dada pela equação 2.1.

Para reações de sulfetação, a condição inicial é $r_i = s_i = 0$ para todos os sítios, com exceção dos sítios das extremidades, que são escolhidos como $r_i = 0$ e $s_i = 1$. Ou seja, a superfície está contaminada com átomos de enxofres livres prontos pra difundir-se pela rede puramente metálica.

Para os processos de redução, a condição inicial é escolhida como $r_i = 1$ e $s_i = 1$ distribuídos aleatoriamente por todos os sítios. Ou seja, a rede está preenchida por enxofre, tanto ligados quanto livres.

Os resultados das simulações computacionais são obtidos parcialmente a cada MCS e completamente a cada história térmica. Estuda-se

o comportamento dos átomos reativos na dinâmica de transição entre ligados e livres, através dos parâmetros que medem as densidades de estados, definidas como:

$$\rho(s) = \frac{1}{N} \sum_{i=0}^N s_i \quad \Rightarrow \text{densidade de estados livres} \quad (2.2)$$

$$\rho(r) = \frac{1}{N} \sum_{i=0}^N r_i \quad \Rightarrow \text{densidade de estados ligados} \quad (2.3)$$

2.1.1 Procedimento da simulação

A cada história térmica simulada, as condições iniciais do sistema são impostas, para realização das medidas. A cada passo de Monte Carlo (MCS) o algoritmo faz uma varredura sobre todos os N sítios acessíveis do sistema e escolhe um sítio aleatoriamente varias vezes para propor: difusão, ligação, quebra de ligação, dessorção e adsorção. Todos esses processos acontecem simultaneamente.

Um detalhe importante é que a região de superfície da rede (perímetro $4L$) além de participar de todos os processos que ocorrem no *bulk*, ela ainda faz adsorção e dessorção que são processos exclusivos dessa região.

Em especial a saturação do sistema é acontece através da proposição da entrada de átomos de S no sistema (adsorção). Então, além da própria probabilidade pra fazer adsorção, o modelo restringe a entrada de átomos através do sorteio das paredes que formam o perímetro em 4% ($4L/N$) do total de sorteios feitos por cada MCS. Esse ajuste basicamente faz com que o sistema não receba mais S do que pode difundir.

2.2 Análise de resultados preliminares

As densidades de estados livres e ligados são primeiramente analisadas para os casos em que só existem processos de adsorção, dessorção e difusão de átomos de enxofre (S) livres. Esta primeira abordagem,

certifica que o modelo proposto evolui como uma reação termicamente ativada.

2.2.1 Resultados para reações de sulfetação simples

O gás de rede simulado tem o tamanho linear $L = 100$, com $N = 10^4$ sítios acessíveis dispostos numa rede quadrada, em uma temperatura $T = 1.0$.

Para expor o sistema a uma situação de sulfetação (imerso em uma atmosfera de H_2S) estabelecemos os parâmetros contidos na Tabela 2.1 onde o símbolo ∞ significa que a reação não ocorre. Os dados

Tabela 2.1 – Sulfetação simples

energia	valores
E_{ad}	1.0
E_{de}	10.0
E_d	1.0
E_{dl}	∞
E_l	∞
E_{ql}	∞

contidos na Tabela 2.1 resumem que é mais fácil adicionar S livres na superfície do sistema do que remover, e o único processo que acontece no *bulk* é a difusão por S livres.

A condição inicial (CI) do sistema para a sulfetação é:

- superfície: preenchida com S livres ($s_i = 1$)
- *bulk* : sítios metálicos ($s_i = 0$).

Nessa reação teste, como a energia de ativação para o S fazer a ligação química é muito alta, não se utiliza a variável r_i durante a simulação.

Como o sistema não faz ligação e consequentemente quebra de ligação, observa-se na Figura 2.2 a evolução temporal de $\rho(s)$, com os enxofres fazendo apenas difusão da rede através dos processos de adsorção e dessorção na superfície. A densidade de sítios livres aumenta com o tempo por conta da adsorção na superfície. Observa-se que a densidade de partículas livres S ($s_i = 1$) cresce com o tempo, gerando

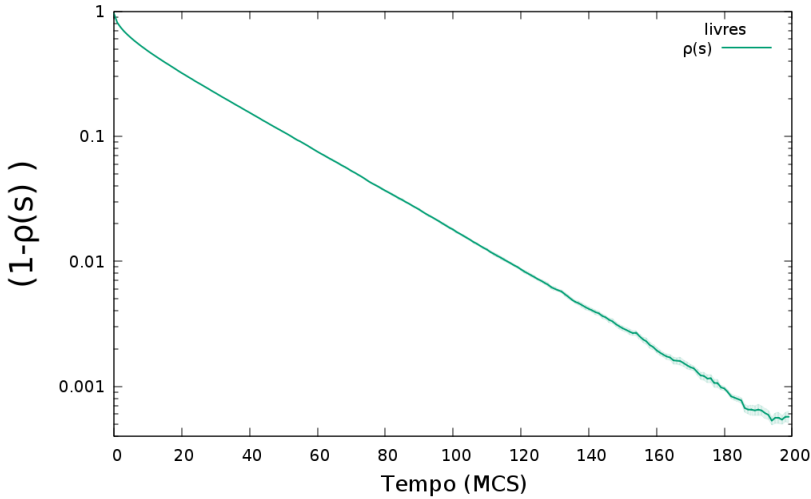


Figura 2.2 – Gráfico log-linear da média da evolução temporal térmica da densidade de estados livres $\rho(s)$.

difusão sem ligações no *bulk*. O gráfico log-linear ($\log(1 - \rho(s))$) aponta uma curva exponencial, condizente com um processo termicamente ativado.

2.2.2 Resultados para reações de redução simples

O gás de rede simulado tem o tamanho linear $L = 100$, com $N = 10^4$ sítios acessíveis dispostos numa rede quadrada representando uma NP metálica, nas temperaturas $T = 1.0, 1.5, 2.0, 2.5$ e 3.0 .

Para expor o sistema a uma situação de descontaminação (imerso em uma atmosfera redutora de H_2) estabelecemos os parâmetros contidos na Tabela 2.2, onde o símbolo ∞ significa que a reação não pode ocorrer.

A Tabela 2.2 explicita que só haverá dois tipos de reações: uma de difusão de S livres e outra de dessorção nas superfícies com uma probabilidade menor de ocorrência.

A condição de contorno inicial (CI) para esse processo de redução

Tabela 2.2 – Redução simples

energia	valores
E_{ad}	∞
E_{de}	10.0
E_d	1.0
E_{dl}	∞
E_l	∞
E_{ql}	∞

simples é: toda a rede preenchida com enxofres livres ($s_i = 1$) e nenhum enxofre ligado $r_i = 0$.

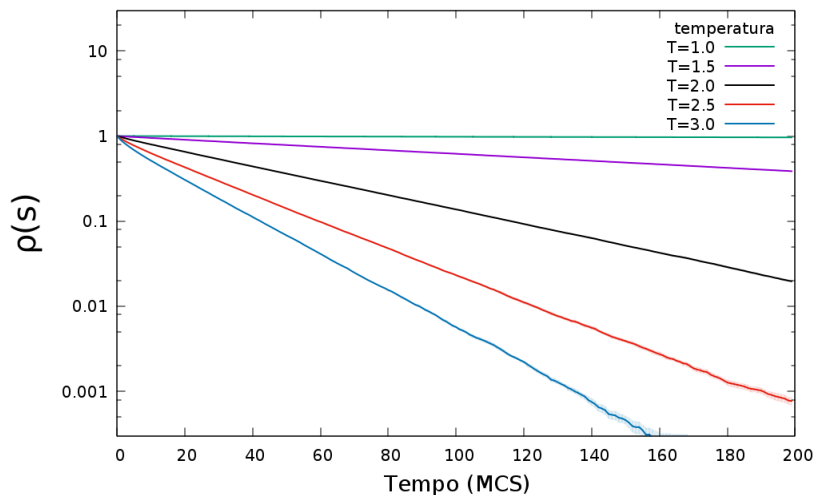


Figura 2.3 – Gráfico log-linear das médias térmicas da evolução temporal da densidade de estados livres em função das temperaturas $T = 1.0, 1.5, 2.0, 2.5$ e 3.0 .

Cada curva da Figura 2.3 descreve uma reação de redução (descontaminação) através de funções exponenciais que varia de acordo com a temperatura, confirmando que estas são termicamente ativadas. A inclinação dessas curvas indicam a velocidade da reação, quanto maior a inclinação maior a velocidade. Em uma análise qualitativa observa-se que a reação de descontaminação é acelerada com o aumento da

temperatura.

Como a temperatura do banho térmico para reações de dessulfetação são mais altas, comparadas com a reação de sulfetação, o sistema necessita de uma energia térmica maior para ocorrer representando bem a dinâmica real das reações, através dos parâmetros preestabelecidos no modelo. Pois da forma como as condições iniciais foram dispostas, uma "barreira de energia" maior precisa ser vencida para haver descontaminação.

Esses resultados são compatíveis com os experimentos demonstrando que é possível a modelagem estatística do gás de rede em 2D e obter resultados aceitáveis, para entendimento dos experimentos com reações de sulfetação e dessulfetação.

2.3 Análise de resultados para sulfetação

Escolhemos valores para todos os parâmetros de energia de ativação. Consideramos assim um modelo mais completo, caracterizando reações mais realistas de sulfetação e dessulfetação.

A Tabela 2.3 mostra os valores das energias de ativação usadas em dois estudos sobre a influência desses parâmetros na dinâmica de sulfetação.

A diferença entre os dois casos está na energia de ativação para difusão sobre sítios ligados que é levemente maior (caso 1) e menor (caso 2) comparada a energia de ativação para difusão sobre sítios metálicos.

Tabela 2.3 – Parâmetros para reações de sulfetação - diferença apenas em E_{dl} .

energia	valores caso 1	valores caso 2
E_{ad}	1.0	1.0
E_{de}	10.0	10.0
E_d	1.0	1.0
E_{dl}	1.25	0.75
E_l	3.0	3.0
E_{ql}	6.0	6.0

Depois de definir os energias do modelo, simulamos redes de

tamanho $L = 100$ pra seis temperaturas diferentes. As curvas apresentadas nas Figuras 2.4 e 2.5 apresentam as médias do comportamento do logaritmo da densidade de estados *ligados* ($1 - \rho(r)$) em função do tempo $t(\text{MCS})$, para os casos $E_{dl} = 1.25$ e $E_{dl} = 0.75$, respectivamente.

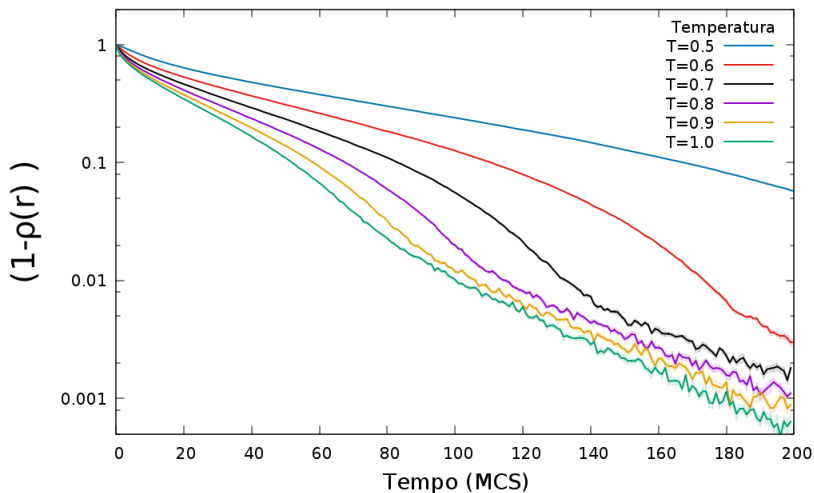


Figura 2.4 – Evolução temporal em escala logarítmica da densidade de estados ligados $\rho(r)$ para temperaturas $T = 0.5, 0.6, 0.7, 0.8, 0.9, 1.0$.

Temos nos gráficos log-lineares das Figuras 2.4 e 2.5 a dinâmica de sulfetação ocorrendo em 3 etapas. Inicialmente, são analisadas as etapas inicial e final. Pois, a etapa intermediária pode ser um *crossover* de um regime para outro. Cada etapa é delimitada pelas variações das inclinações das curvas nesses gráficos.

Em análise da Figura 2.6 observamos que o primeiro quadro em $t = 60$ MCS apresenta uma contaminação direcionada, onde esta se inicia na superfície em direção ao centro da NP. Depois, consideramos a segunda parte como etapa de transição, isso pode ser visto na curva em torno do tempo $t = 120$ MCS na Figura 2.4 para $T = 0.7$ e também no quadro do meio onde há uma predominância de sítios ligados, nesta etapa as "frentes de contaminação" se encontram e disputam os átomos metálicos da região central da NP.

Por fim, a última etapa, em $t = 160$ MCS, é uma reação de contaminação residual aleatória, ao contrário do que é visto na etapa

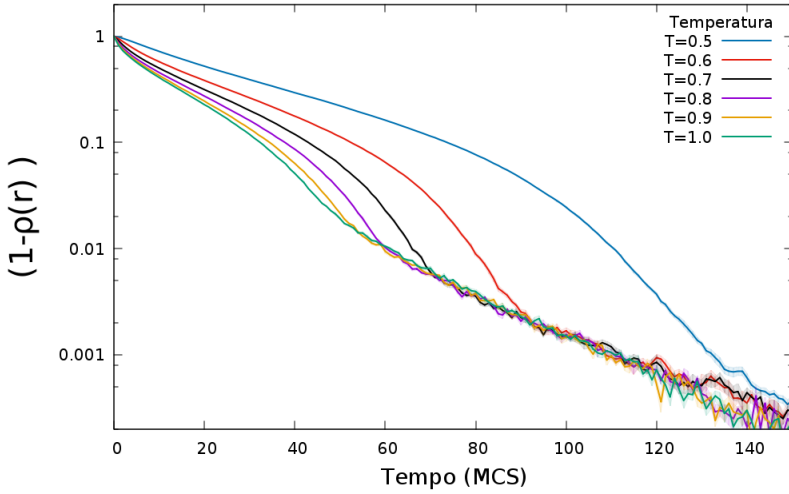


Figura 2.5 – Evolução temporal em escala logarítmica da densidade de estados ligados $\rho(r)$ para temperaturas $T = 0.5, 0.6, 0.7, 0.8, 0.9, 1.0$.

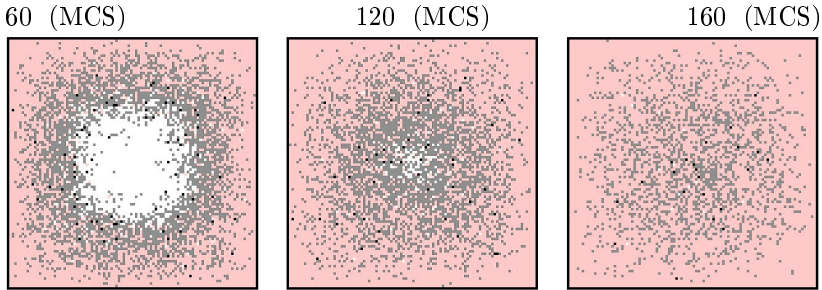


Figura 2.6 – Dinâmica da evolução temporal de contaminação para $T = 0.7$ e $E_{dl} = 1.25$ dividida em três etapas, onde cada ponto representa:

- (rosa) sítio com S livre e S ligado.
- (cinza) sítio com S ligado.
- (branco) sítio com metal puro.
- (preto) sítio com S livre.

inicial. Nessa parte final da contaminação, os enxofres livres fazem ligações a uma taxa menor comparada às difusões. Somando a isso, uma contaminação de S livres sobre sítios ligados ocorrem em uma escala ainda mais lenta, pois os sítios ligados formam uma espécie de barreira "espacial" na qual S livres têm que vencer para fazer a ligação.

Levando em conta apenas a etapa inicial, contaminação direcionadas, e a etapa final, contaminação aleatória, estas são descritas, pelo nosso modelo, por duas exponenciais, assim como visto nas reações de sulfetação apresentadas experimentalmente.

Então, ajustamos cada etapa, inicial e final, das curvas contidas nas Figuras 2.4 e 2.5 por exponenciais do tipo:

$$f(t) = ae^{-t/\tau} \quad (2.4)$$

Os dados obtidos desses ajustes indicam o tempo característico de duração dos processos em função da temperatura. Define-se τ_1 e τ_2 como os tempos referentes às etapas inicial e final de cada processo, respectivamente.

Tabela 2.4 – Tabela dos tempos característicos para ajustes nos gráficos da Figura 2.4.

Temperatura	$\tau_1 \pm$ erro	$\tau_2 \pm$ erro
0.6	55.88 ± 0.17	43.73 ± 1.11
0.7	42.18 ± 0.14	38.50 ± 0.88
0.8	34.36 ± 0.14	34.70 ± 0.53
0.9	30.09 ± 0.11	33.77 ± 0.37
1.0	26.79 ± 0.09	31.99 ± 0.31

Tabela 2.5 – Tabela dos tempos característicos para ajustes nos gráficos da Figura 2.5.

Temperatura	$\tau_1 \pm$ erro	$\tau_2 \pm$ erro
0.6	25.51 ± 0.09	28.37 ± 0.80
0.7	21.22 ± 0.10	24.30 ± 0.42
0.8	18.83 ± 0.09	22.61 ± 0.33
0.9	17.39 ± 0.07	20.80 ± 0.26
1.0	16.34 ± 0.09	20.14 ± 0.19

As Tabelas 2.4 e 2.5 mostram as médias dos tempos de duração

de dois estágios da reação de sulfetação, relacionadas com a densidade de estados ligados, em função da temperatura. Os processos são acionados termicamente, e o tempo de cada processo da reação diminui com o aumento da temperatura.

Esperamos que essas duas etapas tenham uma dependência térmica, caracterizando uma lei de Arrhenius sobre a velocidade da reação, em uma escala de tempo que obedece a equação:

$$\tau = \tau_0 e^{+E_a/T}, \quad (2.5)$$

onde E_a é a energia de ativação do processo e τ_0 é um tempo característico microscópico. Aplicando o logaritmo nos membros da equação 2.5, temos:

$$\log(\tau) = \log(\tau_0) + E_a/T. \quad (2.6)$$

Agora, com o ajuste de uma função linear sobre o gráfico $\log(\tau)$ vs $1/T$, teremos o valor da energia de ativação E_a de cada etapa como a própria inclinação da reta. Os gráficos das Figuras 2.7 e 2.8 apresentam a dependência do logaritmo dos tempos característicos τ_1 e τ_2 com o inverso da temperatura, e suas respectivas funções ajustes.

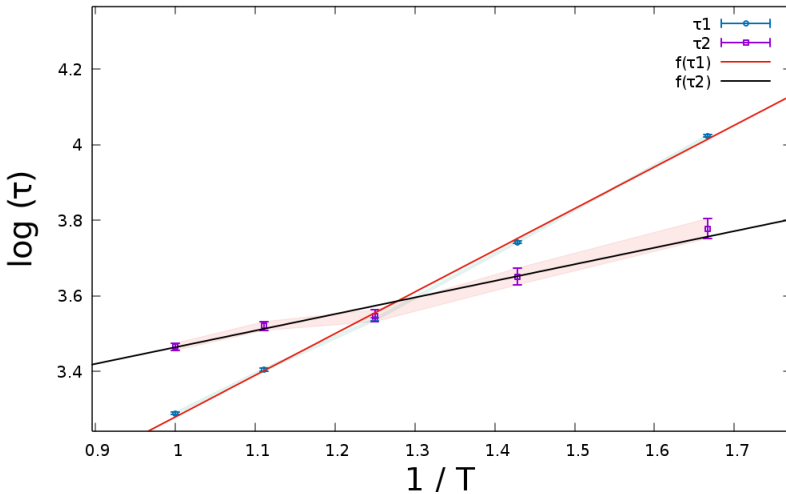


Figura 2.7 – Gráfico $\log(\tau)$ em função do inverso da temperatura $1/T$, para $E_{dt} = 1.25$.

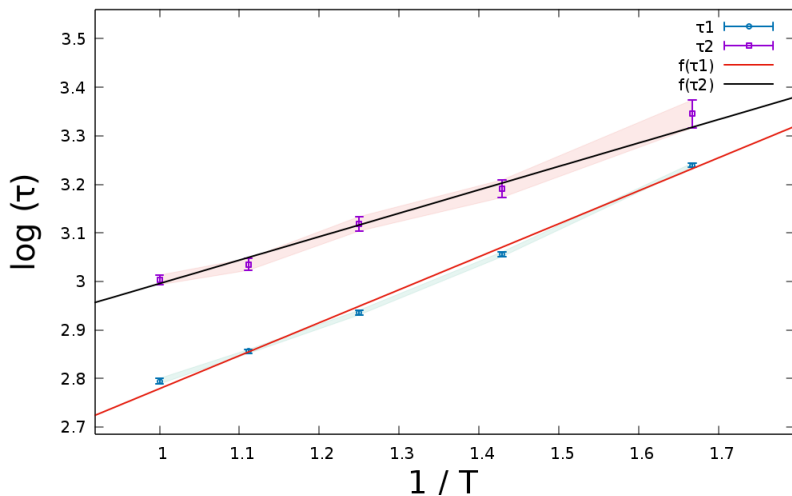


Figura 2.8 – Gráfico $\log(\tau)$ em função do inverso da temperatura $1/T$, para $E_{dl} = 0.75$.

Logo, a energia de ativação (E_a) dos processos ajustados por $f(\tau_1)$ e $f(\tau_2)$ são:

- Para $E_{dl} = 1.25$

$$E_a = 1.10 \pm 0.02 \quad \text{para o processo } f(\tau_1)$$

$$E_a = 0.43 \pm 0.04 \quad \text{para o processo } f(\tau_2)$$

- Para $E_{dl} = 0.75$

$$E_a = 0.67 \pm 0.02 \quad \text{para o processo } f(\tau_1)$$

$$E_a = 0.48 \pm 0.03 \quad \text{para o processo } f(\tau_2).$$

Os gráficos das Figuras 2.7 e 2.8 comprovam que o modelo descreve bem um processo termicamente ativado de reações de sulfetação em duas etapas, assim como observado nos experimentos XANES para a sulfetação descritos na Figura 2.

Quando aumenta a probabilidade das partículas livres difundirem sobre sítios ligados, isto é, diminuir o valor de $E_{dl} = 1.25$ para $E_{dl} = 0.75$, a dependência do processo com a temperatura diminui. A

energia de ativação do segundo processo, não depende do parâmetro E_{dl} , já que as energias de ativação nessa etapa possuem valores iguais dentro das margens de erro.

A NPs se tornam saturadas após algum tempo, assim as ligações passam a ocorrer mais lentamente. Os diferentes comportamentos da contaminação vistos nas etapas iniciais e finais, descrevem taxas diferentes para as funções exponenciais que ditam cada processo. No modelo, estas etapas aparecem como resultado da dinâmica contendo os tipos de difusão, ligações e quebra de ligações químicas (superfície e núcleo) expostas a condições iniciais específicas.

Como este estudo ainda é inicial, outros ingredientes e ou combinações de parâmetros podem ser importantes para observar duas ou mais etapas no processo.

Conclusão

A descrição de um sistema real é sempre complicada, da mesma forma que a modelagem computacional de experimentos físicos. Neste trabalho simulamos reações de contaminação sobre nanopartículas metálicas.

O entendimento completo desse processo é importante em muitas aplicações, por exemplo, em catálise. Nela, o catalisador pode ser envenenado, prejudicando seu funcionamento. Logo, compreendermos o funcionamento desse mecanismo pode nos revelar soluções possíveis de reutilização e/ou resistência do catalisador, para aumentar sua eficiência e baixar os custos dos processos.

Reações de contaminação (hidrogenação e sulfetação) e descontaminação, ocorrem em altas temperaturas e apenas para alguns valores apreciáveis. Este é um indício que as reações são termicamente ativadas, logo, as barreiras energéticas para mudança de estado devem ser vencidas por flutuações térmicas. Dessa forma, é válido considerar uma modelagem que contenha probabilidades de ocorrência de alguns processos propostos para caracterizar uma reação, que também dependam da localidade de cada sítio no sistema.

Na simulação usando o modelo de Ising não se verificou o caráter termicamente ativado em reações de contaminações. A modelagem inicialmente inspirada em uma reação de hidrogenação, não consegue caracterizar, com os parâmetros usados neste trabalho, uma sulfetação.

Nas simulações usando o modelo de gás de rede obtivemos resultados satisfatórios e promissores, que se ajustam aos dados experimentais, correspondendo positivamente aos processos termicamente ativados de sulfetação e redução.

Acreditamos que este trabalho pode ser empregado em catálise, que pode ser comprometida pelo envenenamento químico do catalisador. Os ajuste dos dados experimentais de reações em altas temperaturas por exponenciais, assim como apresentados na Figura 2, são bem reproduzidos pelo modelo de gás de rede descrito.

Mesmo sendo um trabalho inicial, ele representa bem experimentos de contaminação e descontaminação sobre altas temperaturas. Porém, mais detalhes sobre o modelo ainda devem ser explorados, para que haja uma relação mais fiel entre teoria computacional e os dados experimentais.

Referências Bibliográficas

- [1] Jocenir Boita. Estudos por espectroscopia de absorção de raios X in situ da formação e reatividade de nanopartículas mono-e bi-metálicas: Pt, Cu e Pt-Cu. 2014.
- [2] Richard P Feynman. There's plenty of room at the bottom. *Engineering and science*, 23(5):22–36, 1960.
- [3] Edison Z da Silva. Nanociência: a próxima grande idéia? *Revista USP*, (76):78–87, 2008.
- [4] Hadma Sousa Ferreira and Maria do Carmo Rangel. Nanotecnologia: aspectos gerais e potencial de aplicação em catálise. 2009.
- [5] Christopher J Rhodes. The 2016 nobel prize for chemistry, awarded for. *Science Progress*, 99(4):452–454, 2016.
- [6] Robert Pool. Clusters: Strange morsels of matter: When metals or semiconductors are shrunk down to clumps only 10 or 100 atoms in size, they become a "totally new class of materials" with potentially valuable applications. *Science (New York, NY)*, 248(4960):1186, 1990.
- [7] F Bernardi. Estudo das propriedades eletrônicas e estruturais de catalisadores avançados. *UFRGS, Porto Alegre*, 2010.
- [8] Feng Gao and D Wayne Goodman. Pd–Au bimetallic catalysts: understanding alloy effects from planar models and (supported) nanoparticles. *Chemical Society Reviews*, 41(24):8009–8020, 2012.
- [9] Shi-Chao Qi, Xian-Yong Wei, Zhi-Min Zong, and Yin-Kai Wang. Application of supported metallic catalysts in catalytic hydrogenation of arenes. *RSC Advances*, 3(34):14219–14232, 2013.
- [10] Teh Fu Yen. Future sources of heavy crude and their production and upgrading technology. In *Prepr. Symp.-Div. Fuel Chem., Am. Chem. Soc.*, volume 44, pages 76–79, 1999.

- [11] John D Aiken and Richard G Finke. A review of modern transition-metal nanoclusters: their synthesis, characterization, and applications in catalysis. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 145(1):1–44, 1999.
- [12] Xiaoguang Guo, Qiang Fu, Yanxiao Ning, Mingming Wei, Mingrun Li, Shuo Zhang, Zheng Jiang, and Xinhe Bao. Ferrous centers confined on core–shell nanostructures for low-temperature CO oxidation. *Journal of the American Chemical Society*, 134(30):12350–12353, 2012.
- [13] TG Mattos and Fábio DA Aarão Reis. Phase transitions and crossovers in reaction-diffusion models with catalyst deactivation. *The Journal of chemical physics*, 131(1):014505, 2009.
- [14] J Barbier, E Lamy-Pitara, P Marecot, JP Boitiaux, J Cosyns, and F Verna. Role of sulfur in catalytic hydrogenation reactions. *Advances in catalysis*, 37:279–318, 1990.
- [15] Manfred T Reetz, Rolf Breinbauer, and Klaus Wanninger. Suzuki and heck reactions catalyzed by preformed palladium clusters and palladiumnickel bimetallic clusters. *Tetrahedron letters*, 37(26):4499–4502, 1996.
- [16] Hiroyuki Yasuda, Toshio Sato, and Yuji Yoshimura. Influence of the acidity of usy zeolite on the sulfur tolerance of Pd–Pt catalysts for aromatic hydrogenation. *Catalysis today*, 50(1):63–71, 1999.
- [17] Stephen T Marshall, Marykate O’Brien, Brittany Oetter, April Corpuz, Ryan M Richards, Daniel K Schwartz, and J William Medlin. Controlled selectivity for palladium catalysts using self-assembled monolayers. *Nature materials*, 9(10):853–858, 2010.
- [18] Ching-Hsiang Chen, Bing-Joe Hwang, Guo-Rung Wang, Loka Subramanyam Sarma, Mau-Tsu Tang, Din-Goa Liu, and Jyh-Fu Lee. Nucleation and growth mechanism of Pd/Pt bimetallic clusters in sodium bis (2-ethylhexyl) sulfosuccinate (AOT) reverse micelles as studied by in situ X-ray absorption spectroscopy. *The Journal of physical chemistry B*, 109(46):21566–21575, 2005.
- [19] Jocenir Boita, Fabiano Bernardi, Marcus Vinícius Castegnaro, Lucas Nicolao, Maria CM Alves, and Jonder Moraes. Reversible sulfidation of $Pt_{0.3}Pd_{0.7}$ nanoparticles investigated by in

- situ time-resolved XAS. *The Journal of Physical Chemistry C*, 118(10):5538–5544, 2014.
- [20] Rizia Bardhan, Lester O Hedges, Cary L Pint, Ali Javey, Stephen Whitelam, and Jeffrey J Urban. Uncovering the intrinsic size dependence of hydriding phase transformations in nanocrystals. *Nature materials*, 12(10):905–912, 2013.
- [21] Ernst Ising. Beitrag zur theorie des ferromagnetismus. *Zeitschrift für Physik*, 31(1):253–258, 1925.
- [22] IM Kim and DP Landau. Monte Carlo simulation of a lattice gas model of multilayer adsorption. *Surface Science*, 110(2):415–422, 1981.
- [23] AJ Bray. Theory of phase ordering kinetics. *Physica A: Statistical Mechanics and its Applications*, 194(1-4):41–52, 1993.
- [24] Tânia Tomé and Mário José de Oliveira. *Dinâmica estocástica e irreversibilidade*. Edusp, 2001.